

分子動力学法によるヘリウムとアルゴンの混合物の蒸発

Vaporization in Helium-Argon Mixture by Molecular Dynamics Simulations

小山 啓¹⁾ 片岡 洋右²⁾
Hiraku Koyama, Yosuke Kataoka

¹⁾ 法政大学工学部物質化学科
²⁾ 法政大学生命科学部環境応用化学科

Vaporization of helium and argon mixture is studied by molecular dynamics simulations. The numbers of molecules in the basic cell are 128 for both species. The ensemble is NTP. The two liquid phases are observed at low temperatures. At intermediate temperatures, the vapor phase with main component of helium and liquid phase of argon are found. Finally, the evaporation is completed, where there is the gaseous mixture of helium and argon. These features are studied by the average potential energy and volume as functions of temperature.

Keywords: Vaporization, Helium and Argon Mixture, Molecular dynamics, Nitrogen

1. 緒言

アルゴンは常温常圧において気体として存在しており、アルゴンは希ガス中で空気中に最も存在している。用途として分析化学の分野においてはガスクロマトグラフィーを行う際に移動相として利用されている。そしてアルゴンは分子動力学において非常に扱いやすい希ガスである。

ヘリウムはすべての元素の中で最も沸点が低く、大きな運動が行われるという特徴がある。そして液体ヘリウムは NMR や MRI の測定装置で超伝導電磁石の冷却に使われている。

本研究室の寶藏寺は「ヘリウムの相転移と構造変化」というテーマで気体から固体へと冷却させその間の体積や内部エネルギー変化、ヘリウムの温度ごとの挙動について解析を行い、温度を下げていくとアモルファスのように粒子の振る舞いが固体的である事が確認されている。

また本研究室のアルゴンの蒸発においては MD と実験値を比べ沸点が 1.5 倍高く、蒸発エンタルピーの値が低く観察され、沸点が高くてすぎたことが原因として確認されている。

我々はこの前者であるヘリウム単体の冷却ではなくまだ研究されていない、ヘリウムとアルゴンの混合物の蒸発について解析したい。

2. 理論

2.1 分子動力学法

分子動力学法は、多体系の決定論的運動方程式を数値解析的に解き、その結果求まる粒子の軌跡を統計処理することにより、物性値やミクロな構造情報を与えるシミュレーション技法である。1950 年代後半に生まれた計算物理としては古い方法論の一つであるが、1980 年以後、新しい方法論が次々と提案され、分子動力学法は大きく変わってきた。それに伴いこの方法を用いて調べることのできる現象・分野が大きく広がってきている。

2.2 ポテンシャル関数

ポテンシャル関数とは、原子・分子間の相互作用を記述するもので、「関数形」とそれに含まれる「パラメータの値」を与えることで決定される。関数形は、一般に結合状態や物質の構造に依存しており、二体の相互作用や三体、四体の相互作用あるいは多体効果を取り入れたものなど、これまでに多くのタイプが提案されているが今回は二体相互作用を使用する。

2.3 相図

状態図とも呼ばれ、物質や系（モデルなどの仮想的なものも含む）の相と熱力学的な状態量との関係を表したものである。今回混合物によるモデル相図を用いる。

Fig. 1 の左の点 a は組成が x_A の混合物の蒸気圧を

指示している。また点 **b** はその圧力で液体と平衡にある蒸気の組成を示す。もし組成を指定すると 2 相が平衡にある圧力が固定される。

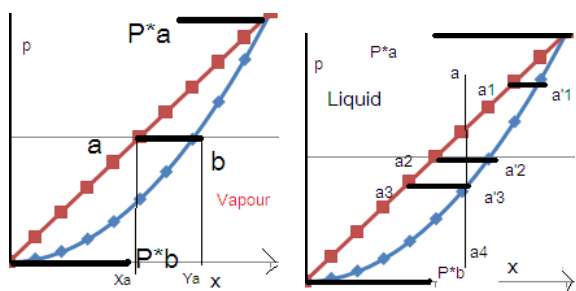


Fig. 1 The dependence of the total vapour pressure on the mole fraction

横軸を系の全体の組成 z_A を表すものと解釈すると、いっそう詳しい情報が相図から得られる。蒸気圧図の横軸を z_A とすると、このグラフで実線の対角線より上の領域の点は液相だけが存在するような高圧系に対応するので $z_A = x_A$ である。一方、下の曲線以下の領域の点はすべて蒸気だけを含むような低圧の系に対応するので $z_A = y_A$ である。

線と線の間にある点は 2 相が存在する系に対応する。この時、右図の全組成が **a** の混合液体で圧力を下げていくことを考えていくと、系に変化を与えても全体の組成には影響しないから、系の状態は **a** 点を通る垂直な線に沿って下がっていく。**a₁** 点に達する

まで試料は一つの液相でできている。**a₁** 点で液体がその蒸気と平衡で共存できる。そして蒸気相の組成は **a'₁** 点で与えられる。液体の組成は最初と同じであるから、この圧力ではほとんど蒸気は存在しないが、存在する微量の蒸気の組成は **a'₁** である。

ここで圧力を p_2 まで下げ、系を **a'₂** で表される圧力と全組成の点へもっていくと、もとの液体の蒸気圧よりも低いことから、残っている液体の蒸気圧が p_2 に下がるまで蒸発する。つまり蒸気相と液相は固定した組成をとる。圧力が P_3 まで下がると同様な再調節が起こり、液体と蒸気の組成はそれぞれ **a₃** と **a'₃** で表される。さらに圧力を下げると、系は **a₄** の点へいき、ここでは蒸気だけが存在してその組成は系の最初的全組成と同じになる。

3. 計算条件

使用ソフト : Material Explorer 4.0

総分子数 : 256

熱力学アンサンブル : NTP

総ステップ数 : 100 万 Steps

時間刻み幅 : 1 fs

温度 : 50-150 K(1 K 刻み)

圧力 : 1 atm

初期密度 : 0.8182 g/cm^3

(ヘリウムとアルゴンの液体密度それぞれ二つの平均を混合物の密度とした)

4. 実験結果と考察

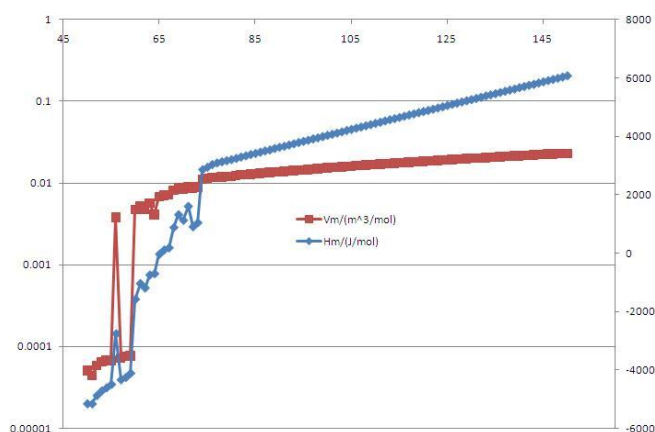


Fig. 2 The molar enthalpy H_m (blue) and molar volume V_m (red) as functions of temperature under the pressure $p = 1 \text{ atm}$.

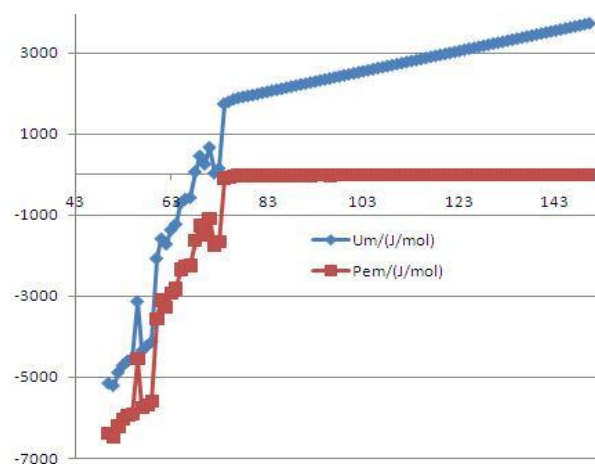


Fig. 3 The molar internal energy U_m (blue) and average molar potential energy PE_m (red) as functions of temperature under the pressure $p = 1 \text{ atm}$.

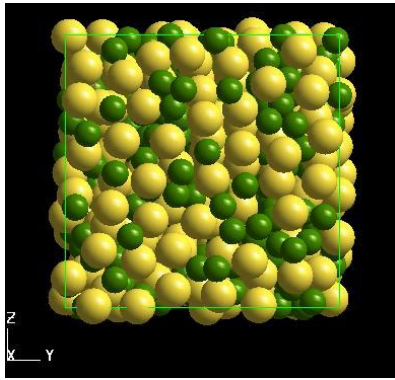


Fig.4 The initial molecular configuration at 50 K.

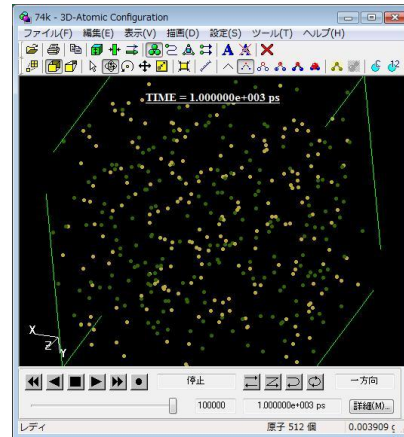


Fig.7 The final molecular configuration at 74 K. There is a vapour phase of helium and argon.

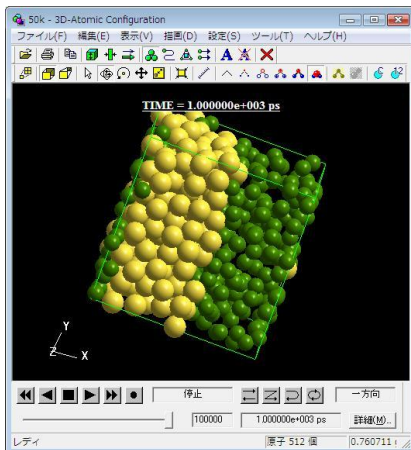


Fig.5 The final molecular configuration at 50 K. There are two liquid phases.

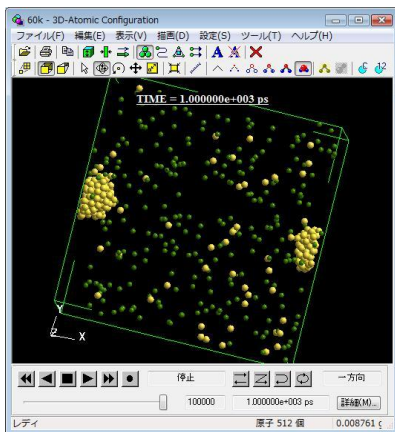


Fig.6 The final molecular configuration at 60 K. There are one liquid phase and vapour phase.

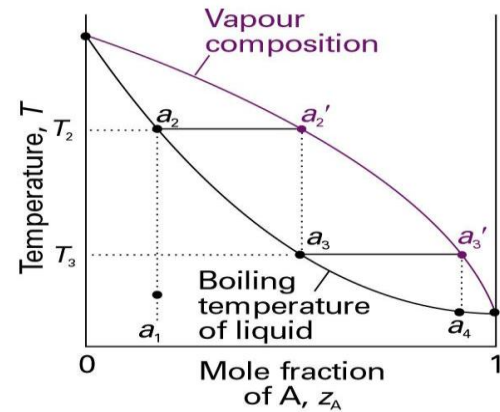


Fig.8 The model phase diagram of vaporization of mixture.

今回の解析の結果として一番エンタルピー変化のあった 56-60 K がこの図で示されている a_3 にあたる (沸点温度) と考えられる。また、この時 a'_3 はその気体どちらかの蒸気組成を示しており、グラフから 57-59 K の間のエンタルピー変化が緩やかになっているのは上図の楕円の内側、すなわち、液相と気相の間であると思われる。そこから 60 K になりエンタルピーが大きく変化し、その地点から気相への変化が行われていると推測できる。そして、 PE と U の変化のグラフで 72-74 K 間に大きな変化が観察でき、このことからそこから大きな変化がなくエンタルピーが上昇していることから、上図の a'_2 に達し完全に気相になったと推測する。

また、最終分子配置においても、57 K などに相が二つに分かれていることが確認できる。このことから 56-60 K 間において a_3 の位置に達したことが確認できた。

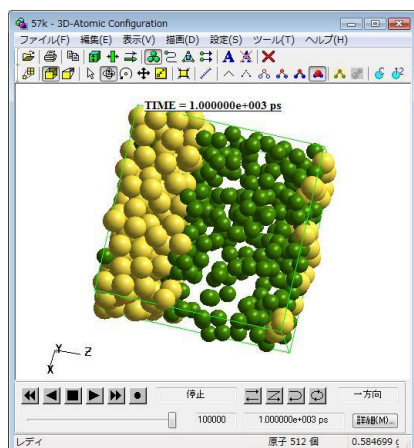


Fig.9 The final molecular configuration at 57 K. There are three phases: two liquid phases and one vapour phase.

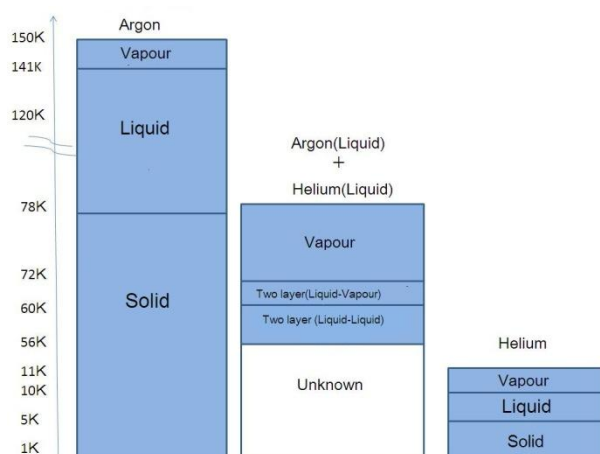


Fig. 10 The compiled phase diagram of our model system: argon (left), argon-helium mixture (middle) and helium (right).

5. 結言

本研究では、混合物の蒸発として、アルゴンとヘリウムの混合物の蒸発、またアルゴン単体での蒸発、ヘリウム単体での蒸発についてシミュレーションを行った。その結果、アルゴン単体やヘリウム単体では見られなかった混合物の 57 K における層の二相化が確認できた。この二相化はそれぞれ二つの分子間にある分子間力の違いによる影響でその相互作用が働いてお互い同じ分子同士で集まる性質により分かれたものだと考えられる。相変化においては相図に照らし合わせ、温度ごとの様子を確認できた。この時に多少のズレが生じてしまったが、Lennard-Jones 関数による誤差が影響していると考えられる。

また本研究では圧力の条件として 1 atm という常圧下において解析を行ったが、ヘリウムには高圧下において 2 種類の液体ヘリウムの状態になるという特異な性質がある。これにより大きな変化の様子が観察されるため、今後の課題として圧力を変化させたとき、すなわち、圧力ごとの解析も行っていきたいと思う。さらにアルゴンとヘリウムの混合物の蒸発においても 56 K の 1 点において不自然なエンタルピーや体積変化が見られた。よって今後の課題としてその 56 K の前後の温度を調べ、なぜその 56 K において特に大きな変化が生じたのかを解析していきたいと思う。

そして今回の研究の問題点として、ヘリウムのような低温ですぐに融点や沸点がおとずれてしまうような場合に、固体から液体への変化が小さく観測しにくくなってしまいう問題がある。これにより時間の刻み幅をより小さくして解析を行えばわずかな変化が観察しやすくなり、計算の精度向上も期待できるので今後検討したい。

参考文献

- (1) 「分子動力学法による物理化学実験」, 片岡洋右・三井崇志・竹内宗孝, 三共出版, (2000/12)
- (2) 「計算物理学」, 日本物理学会編集, 培風館, (1991/01)
- (3) 「分子力学法」, 大澤映二 町田勝之輔, 講談社 (1994/06)
- (4) アトキンス 物理化学 (上), P.W. アトキンス (著) P.W. Atkins (原著) 千原 秀昭 (翻訳) 中村 亘男 (翻訳), 東京化学同人(2001/01)